

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-111582

(43)Date of publication of application : 28.04.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/087
G03G 9/08

(21)Application number : 08-281576

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 04.10.1996

(72)Inventor : AOTO HIROSHI
AYAKI YASUKAZU
FUKUI TETSURO

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a toner using a polyester resin advantageous to thermal characteristics especially such as low-temp. fixability, preservation stability, etc., as the component of the resin binder, capable of faithfully reproducing a digital image and having a small particle diameter and narrow particle size distribution and to obtain a toner using a polyester resin having an almost uniform particle shape as the main component of the resin binder capable of prolonging the service lives of a photosensitive drum and a cleaning blade.

SOLUTION: This toner is a spherical toner for developing an electrostatic charge image contg. at least a resin binder and a colorant. The main component of the resin binder is a polyester resin, the vol. average particle diameter of the toner is in the range of 1.0-10 μ m and the ratio of the vol. average particle diameter to the number average particle diameter is 1.00-1.40.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(2)

I

(19)日本国特許庁(JP) (12)公開特許公報(A) (11)特許出願公開番号

特開平10-111582

(43)公開日 平成10年(1998)4月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	FI		
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	9/08	3 3 1
	9/08			3 7 2
				3 8 4
審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 11 頁)				

(21)出願番号	特開平8-281576	(71)出願人	000001007 キヤノン株式会社
(22)出願日	平成8年(1996)10月4日	(72)発明者	青砥 寛 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(72)発明者	榊木 保和 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(72)発明者	福井 哲朗 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 特に低温定着及び保存安定性等の熱特性に有利なポリエステル樹脂を結着剤樹脂の主成分に用いた、デジタル画像の忠実な再現を可能とし得る、小粒径で粒度分布の狭い静電荷像現像用トナー、及び感光体ドラム及びクリーニングブレードの寿命を延ばし得る、均一な粒子に近い形状のポリエステル樹脂を結着剤樹脂の主成分として用いた静電荷像現像用トナーの製造方法の提供。

【解決手段】 少なくとも結着剤樹脂と着色剤とを有する静電荷像現像用球形トナーであって、結着剤樹脂の成分がポリエステル樹脂であり、且つトナーの体積平均粒径(D_v)の値が1.0μm~10μmの範囲内にあり、体積平均粒径と個数平均粒径(D_n)との比の値D_v/D_nが1.00~1.40であることを特徴とする静電荷像現像用トナー、及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着剤樹脂と着色剤とを有する静電荷像現像用球形トナーであって、結着剤樹脂の成分がポリエステル樹脂であり、且つトナーの体積平均粒径(D_v)の値が1.0μm~10μmの範囲内にあり、体積平均粒径と個数平均粒径(D_n)との比の値D_v/D_nが1.00~1.40であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 トナーの形状係数SF-1が、1.00~1.40の範囲内である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 体積平均粒径と個数平均粒径との比の値D_v/D_nが、1.00~1.15である請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 トナーの形状係数SF-1が、1.00~1.25の範囲内である請求項2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 トナーの粒子表面に、ポリエステル樹脂以外の異種高分子化合物を有する請求項3又は請求項4に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 トナーの粒子表面に、ポリエステル樹脂以外の異種高分子化合物を、0.01~2.00重量%の範囲で有する請求項5に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 ポリエステル樹脂の合成材料となるモノマーを用い、該モノマーは溶解するがそのモノマーからなる重合体は膨潤するか又はほとんど溶解しない高分子化合物溶液中に上記モノマーを入れて該モノマーを溶解した後、モノマーを重合させることによって主成分がポリエステル樹脂であるトナーを製造することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するための静電荷像現像用トナー及び該トナーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、電子写真法は、米国特許第2,297,691号明細書に記載されていることと多数の方法が知られている。電子写真法は、一般には、光導電性物質を利用し、種々の手段で感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像してトナー画像とし、該トナー画像を必要に応じて選択された紙等の被転写部材上に転写した後、加熱、圧力、或いは溶剤蒸気等により定着させて複写物を得るものである。トナー画像を定着する方法としては、現在では、熱ローラ定着法が、高速化に対応することができ、又、定着レベルの安定性及び安全性等の理由から最も広く使用されている。この熱ローラ定着法においては、トナー画像が形成されている被転写部材を、約160~200℃の加

2

圧された2つのローラ間に送り込んでトナー画像を溶融定着させている。しかし、この方法ではローラの加熱に多くの電力を必要とするので、省電力化を進める為、低温定着トナーの開発が盛んに行われている。

【0003】 低温定着トナーには、トナー粒子が保存時に凝集を起こすことがないような保存安定性が要求され、且つ、可能な限り低い定着温度で実用に充分に耐える定着レベルを達成することが必要とされる。ここで保存安定性は、DSCにより測定したガラス転移温度との間で相関関係がみられ、又、トナーの最低定着温度は、フロースターにより測定したトナーの軟化温度との間で相関関係がみられる。即ち、ガラス転移温度が高く且つ軟化温度が低い、換言すれば、ガラス転移温度と軟化温度との差が小さいトナーほど低温定着には適していると考えられる。

【0004】 従来、トナーの製造に用いられる結着剤樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等があるが、通常のトナーにおいては、これらの中でもスチレンとアクリル酸

エステルの共重合体からなる樹脂が最も一般的に使われている。これに対して、低温定着トナーにおいては、上述したような熱特性を満たし易い樹脂である。例えば、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等を用いることが好ましい。一方、近年、潜像の忠実な再現を目指してトナーの小粒径化が進んでいる。しかしながら、トナーが小粒径になると、紙の繊維の間に入り込んだトナー粒子に定着ローラの熱が十分に伝わらなくなり、定着が悪くなるのが一般的である。即ち、小粒径トナーを用いる場合には、特に、低温で定着し易い結着剤樹脂を用いることが必要となり、ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂を用いることが有利となる。

【0005】 一般にトナーは、結着剤樹脂、着色剤、荷電剤、及びその他必要な添加剤を溶融混練して充分に分散させた混練物を冷却した後、得られた冷却物を粗粉砕及び微粉砕して、更に所定の粒度分布に分類して製造されるのが一般的である。しかし、この粉砕法によって小粒径トナーを製造した場合には、分類過程において粒度分布を狭く保つことが困難であり、又、十分な収率を得ることも難しい。この問題点を解決するため、スチレン樹脂、アクリル樹脂等のビニル系樹脂を用いたトナーにおいては、小粒径トナーを効率よく製造することのできる重合法によるトナーの製造方法が提唱されている。しかしながら、ポリエステル樹脂のような縮合系樹脂をトナーの結着剤樹脂に用いる場合には、粒度分布の狭い小粒径トナーを効率よく製造する方法は見いだされていない。

【0006】 一般に、10μmより大きい粒径のトナーを用いて画像形成を行った場合には、得られる画像の画像部と非画像部との境界にトナーの飛び散りがみられ、特に、微小ドットやライン画像の正確な潜像再現が困難

(3)

3

となる。又、 $1.0\mu\text{m}$ 以下の小粒径トナーを用いた場合においても、その粒度分布が広いと、得られる画像に上記と同様のトナーの飛び散りがみられ、非画像部においてカブリがみられる場合も多い。これは、トナーの粒度分布と共に帯電量の分布も広くなるためであると考えられる。又、粉砕、分級により製造された粉砕トナーの場合には、粒度分布の広さの他に、トナー粒子の形状のランダムさに起因する同様な画質低下の問題もある。これを改善するために、分級後のトナーに表面改質装置を用いて球形化処理を施す方法もあるが、この球形化処理によってもトナー形状のランダムさを完全に排除することは困難である。即ち、上記したように、複写機のデジタル化の流れにおいて、トナー画像の低温定着を可能とし、且つトナーの小粒径化、更には均一な形状化を達成することが要求されているが、現在、これらの技術を全くとって満足する技術はない。上記のような状況下、高画質化と省電力化の両方に好適な静電荷像現像用トナーの開発が熱望されていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、特に低温定着及び保存安定性等の熱特性に有利なポリエステル樹脂を主成分として用いた静電荷像現像用トナーにおいて、デジタル画像の忠実な再現を可能とし得る、小粒径で粒度分布の狭い静電荷像現像用トナー及びその製造方法を提供することにある。更に、本発明の別の目的は、感光体ドラムの寿命及びクリーニングブレードの寿命を延ばすことのできる、均一な粒子に近い形状のポリエステル樹脂を主成分として用いた静電荷像現像用トナー及びその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、少なくとも結着剤樹脂と着色剤とを有する静電荷像現像用球形トナーであって、結着剤樹脂の主成分がポリエステル樹脂であり、且つトナーの体積平均粒径(Dv)の値が $1.0\mu\text{m}$ 以下、 $1.0\mu\text{m}$ の範囲内にあり、体積平均粒径と個数平均粒径と個数平均(Dn)との比の値Dv/Dnが $1.00\sim 1.4$ の範囲内にあり、体積平均粒径と個数平均(Dn)との比の値Dv/Dnが $1.00\sim 1.4$ の範囲内にあり、 0 であることと特徴とする静電荷像現像用トナー、及びその製造方法である。

【0009】本発明によれば、デジタル画像の忠実な再現、低温定着性及び保存安定性に優れた静電荷像現像用トナーが提供される。更に、本発明によれば、上記の様な特性が発揮される、小粒径で且つ粒度分布がシャープであり、更に均一な粒子に近い形状のポリエステル樹脂を結着剤樹脂の主成分として用いた静電荷像現像用トナーが容易に得られるため、上記した優れた効果と、更に、該トナーを使用すれば、感光体ドラムの寿命及びクリーニングブレードの寿命を延ばすことも可能となる。この理由は、前記したように、トナーの低温定着性の要求に対しては、結着剤樹脂の軟化温度が低いものにより、ト

4

ナーの保存安定性のためには、結着剤樹脂のガラス転移温度が高いものがよい。即ち、結着剤樹脂の軟化温度とガラス転移温度との温度差が小さいトナーが、低温定着性及び保存安定性に優れると考えられるが、ポリエステル樹脂は、このような熱特性を満たしやすい。更に、ポリエステル樹脂のエステル結合と紙との親和性が良好であるため耐オフセット性にも優れたトナーになる。

【0010】更に、本発明によれば、ポリエステル樹脂を結着剤樹脂の主成分として用いているにもかかわらず、重合法によって形状が球形に近く、且つ小粒径のシャープな粒度分布を有する静電荷像現像用トナーの製造が可能となるため、上記した低温定着性、保存安定性、及び耐オフセット性の良好な優れた本発明の静電荷像現像用トナーを効率よく製造することが可能となる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、好ましい実施の形態を挙げ、本発明をより詳細に説明する。本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着剤樹脂と着色剤とを有する静電荷像現像用球形トナーであって、結着剤樹脂の主成分がポリエステル樹脂であり、且つトナーの体積平均粒径(Dv)の値が $1.0\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ の範囲内にあり、体積平均粒径と個数平均粒径(Dn)との比の値Dv/Dnが $1.00\sim 1.4$ の範囲内であることを特徴とする。先ず、本発明の静電荷像現像用トナーは、その体積平均粒径(Dv)が $1\mu\text{m}$ 以下、 $1\mu\text{m}$ の小粒径である。即ち、Dvの値が $1\mu\text{m}$ よりも小さくなること、転写効率が低下して幾トナー量が増加するばかりでなく、画像の抜けやムラが発生し易くなり好ましくない。又、Dvの値が $1.0\mu\text{m}$ より大きくなると、得られる画像の画質が低下してしまい実用上十分なものが得られない。更に、高画質化の観点からは、本発明の静電荷像現像用トナーの体積平均粒径(Dv)が $1\sim 6\mu\text{m}$ の範囲内にあることがより好ましい。

【0012】本発明の静電荷像現像用トナーは、上記したような体積平均粒径(Dv)を有する小粒径のトナー粒子であるが、その粒度分布が、トナーの個数平均粒径DnとDvとの場合に、Dv/Dnが $1.00\sim 1.4$ の値とシャープであることを要する。即ち、Dv/Dnの値が 1.4 を超えると、粒度分布がブロードになる結果、得られる画像にトナーの飛び散りがみられ、又、非画像部におけるカブリ等が発生し易くなり、従来の粉砕トナーとの有意差がなくなってしまう。本発明においては、更なる高画質化の観点から、Dv/Dnの値が $1.00\sim 1.15$ の範囲内にあるトナーであることがより好ましい。

【0013】上記したシャープな粒度分布を有する小粒径の本発明の静電荷像現像用トナーを使用すれば、現像装置に用いられている感光体ドラムの寿命やクリーニングブレードの寿命を延ばすことが可能となる。その理由は、本発明の静電荷像現像用ト

(4)

5

ナーは、粒度分布がシャープであり均一な帯電量の分布をもつので、転写効率が高く、転写残トナー量が少なくなる為、クリーニングプロセスにおけるクリーニングブレードや感光体ドラムにかかるストレスが絶対的に少なくなることによると考えられる。第二に、転写残トナーにおいても、トナーの粒度分布がシャープであり帯電量の分布が均一である為、転写残トナーの感光体ドラムへの付着力も均一となり、クリーニングプロセスにおいて、クリーニングブレードや感光体にかかるストレスが均一に分散し、一部分に集中しにかかることがないためと考えられる。

【0014】本発明において、トナー粒径の測定は、以下の方法によって行われる。即ち、純水 $100\sim 150\text{ml}$ 中に界面活性剤(アルキルベンゼンスルホン酸塩)を $0.1\sim 5\text{ml}$ 添加し、これに測定試料を $2\sim 20\text{mg}$ 添加する。次に、試料が懸濁されている上記の電解質水溶液を超音波分散器で $1\sim 3$ 分分散処理して、粒径測定用試料とした。該試料を用い、レーザーキャス粒径*

$$\text{形状係数 SF} - 1 = \frac{1}{100} \sum_{n=1}^{100} \left(\frac{\text{MX LNG}_n^2}{\text{AREA}_n} \times \frac{\pi}{4} \times 100 \right)$$

【上記式中、MX LNG_nは、n番目のトナーの最大粒径であり、AREA_nは、n番目のトナーの投影面積である。】

【0017】上記で述べた平均粒径及び粒度分布を有する本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着剤樹脂と着色剤とを有し、且つ該結着剤樹脂の主成分がポリエステル樹脂であることを特徴とする。即ち、結着剤樹脂の主成分として低温で定着し易いポリエステル樹脂を構成成分としている為、本発明の静電荷像現像用トナーは低温定着性及び保存安定性に優れるものとなる。ここで、結着剤樹脂の主成分としてポリエステル樹脂を用いる場合には、小粒径のシャープな粒度分布を有し、更に好ましくは球形に近い形状を有する均一な静電荷像現像用トナーを得る方法は従来知られていなかった。これに対し、本発明においては、下記に述べる本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法によってこれを可能とした。【0018】即ち、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、(1)ポリエステル樹脂の合成材料であるモノマーからなる重合体を膨潤するか又はほとんど溶解しない高分子化合物溶液中に上記ポリエステル樹脂モノマーを入れて該モノマーを溶解した後、(3)上記モノマーを重合させることによってトナーを製造することを特徴とする。

【0019】本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法に用いることのできる高分子化合物溶液は、高分子化合物を有機溶媒に溶解して得られる。この際により用いられる有機溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族系炭化水素、ケトン系溶媒、ハロゲン化炭化水素等が挙げられるが、ポリエステル樹脂の合成材

6

*分布アナライザーCIS-100 (GALAI社製)に よって粒度分布等を測定した。本発明では、体積基準に計算された平均粒径をトナーの平均粒径として用いた。

【0015】上記した様な平均粒径と粒度分布を有する本発明の静電荷像現像用トナーは、いずれの形状のものでもよいが、高画質化の観点からは、トナー粒子の形状が球形に近いものほど好ましい。例えば、以下に述べるトナーの形状係数SF-1の値が $1.00\sim 1.40$ の範囲内、更に好ましくは、SF-1が $1.00\sim 1.25$ の範囲内にあることが好適である。本発明においては、トナーの形状係数SF-1を、日立製作所製の走査電子顕微鏡FE-SEM (S-800)を用いてトナー像を 100 個無作為にサンプリングし、その画像情報をインターフェースを介してニレコ社製の画像解析装置(Luze x3)に導入して解析を行い、下式より算出して得られる値と定義した。

【0016】

【数1】

$$\text{形状係数 SF} - 1 = \frac{1}{100} \sum_{n=1}^{100} \left(\frac{\text{MX LNG}_n^2}{\text{AREA}_n} \times \frac{\pi}{4} \times 100 \right)$$

料であるモノマーは溶解するが、該モノマーによって得られるポリエステル樹脂は溶解しない有機溶媒が適宜選択されて使用される。本発明ではその出来の有機溶媒としては、具体的には、脂肪族炭化水素として、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン等の他、ニトロメタン等の置換炭化水素が挙げられる。又、脂環式炭化水素としては、例えば、シクロヘキサン、シクロノナン、シクロヘキサジェン、シクロヘプタン、デカヒドロナフタレン等が挙げられる。更に、芳香族系炭化水素としては、置換基を有するものも含まれ、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、エチルベンゼン、ア

ニソール、ジソプロピルナフタレン等が挙げられる。【0020】又、ケトン系溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルブチルケトン等が挙げられる。更に、ハロゲン化炭化水素としては、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン等が挙げられる。本発明で使用する有機溶媒としては、上記した中でも芳香族系有機溶媒を用いることがより好ましく、例えば、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン等が好適に用いられる。又、これらの有機溶媒は、単独でも、上記した中から複数の溶媒を混合して用いることもできる。

【0021】上記した有機溶媒と共に用いられて、本発明で使用する高分子化合物溶液を形成する高分子化合物としては、例えば、以下に挙げるモノマーのホモポリマー一或いはこれらのコポリマーが好ましく用いられる。モ

(5)

7

ノマーとしては、例えば、スチレン、クロロスチレン、メトキシスチレン、ニトロスチレン等のスチレン類；メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロペンチル、アクリル酸ベンジル、ビニルピロリドン、ビニルアルコール、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、クロロフェニルビニルエーテル等のビニル類等が挙げられる。これらの他、前記した有機溶媒に可溶性のポリエステル樹脂を用いてもよい。又、これらの高分子化合物は、単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。

【0022】本発明で使用する上記した様な高分子化合物は、ポリスチレン換算で重量平均分子量が、1,000以上3,000,000以下、好ましくは、8,000以上2,000,000以下、更に好ましくは、10,000以上1,500,000以下の範囲内にあることが望ましい。重量平均分子量が1,000未満であると、目的とするポリエステル樹脂の粒子が再現性よく得られず、又、3,000,000を越えると、反応系の粘度が高くなり過ぎ、作業性及び製造性に劣る。本発明で使用する高分子化合物溶液を得る場合、先に挙げた有機溶媒に溶解される上記高分子化合物の濃度は、有機溶媒に対して0.1~30重量%、より好ましくは0.5~15重量%の範囲とすることが望ましい。

【0023】本発明者らの検討によれば、上記した方法によって製造される主成分がポリエステル樹脂である樹脂荷電荷現像用トナーにおいては、得られるトナー粒子表面に、製造の際に使用する上記に挙げたような高分子化合物（以下、異種高分子化合物とも呼ぶ）が吸着することを確認された。又、この場合に、本発明の静電荷現像用トナー全体に対する異種高分子化合物の濃度が、0.001~2.000重量%の範囲内であることが望ましく、より好ましくは0.001~1.000重量%の範囲に抑えられていることが望ましいことがわかった。即ち、上記した本発明の静電荷現像用トナーの製造方法においては、重合反応後の洗浄操作を繰り返して十分に行なったとしても、表面に吸着された異種高分子化合物の濃度を0.001重量%よりも小さくすることは不可能であり、又、トナー表面に吸着するこの異種高分子化合物の濃度が2.000重量%より多くなると、小粒径・粒度分布の狭い静電荷現像用トナーの、低温度着性、保存安定性、及び耐オフセット性の達成という本発明の効果が、十分に達成されにくくなる。

【0024】本発明においては、上記した製造方法によって得られた本発明の静電荷現像用トナー粒子の状態を、トナーの主成分であるポリエステル樹脂については

8

透過法により測定した赤外吸収スペクトルにより確認し、その表面にある異種高分子については、試料の表面の極薄い層についての分析が可能なATR法による赤外吸収スペクトルを測定することによって確認した。更に、この方法で確認が出来ない場合には、得られたトナー粒子から、トナーの主成分であるポリエステル樹脂以外の異種高分子を分離した後、分離物について、赤外吸収スペクトル、NMR等の解析手段を用いて同定を行って、確認した。

【0025】又、本発明において、上記した重合法により本発明の静電荷現像用トナーを製造した場合のトナー表面の異種高分子化合物のトナー全体に対する含有量は、上記と同様に、ポリエステル樹脂以外の異種高分子化合物をトナー粒子より分離し、定量することで算出した。これらの場合に使用する異種高分子化合物の分離方法としては、トナーの主成分であるポリエステル樹脂を溶解せず、且つトナーの製造の際に使用した高分子化合物を溶解する溶媒を用いて、ソックスレー抽出等の手段によって可溶物を分離することにより行なった。尚、異種高分子化合物の同定方法及び含有量測定方法においては、上記した同定方法及び含有量測定方法によることが好ましい。

【0026】本発明の静電荷現像用トナーの結着剤樹脂の主成分に用いられるポリエステル樹脂は、酸成分とアルコール成分の縮合反応、或いは環状エステルの開環反応により合成されるか、或いは、ハロゲン化合物とアルコール成分及び一酸化炭素により合成される。本発明の静電荷現像用トナーの製造方法においては、上記した高分子化合物溶液中で、ポリエステル樹脂の合成材料となる上記したモノマーを組み合わせて重合させることによって、先に述べた優れた物性を有する本発明の静電荷現像用トナーが容易に得られる。以下、ポリエステル樹脂の合成材料として用いられる各種モノマーについて説明する。

【0027】先ず、アルコール成分及び酸成分として2価以上のものが好適に用いられる。例えば、2価のアルコールとしては、エチレングリコール、トリエングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等のジオール類；ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、ポリオキシエチレンビスフェノールA、ポリオキシプロピレンビスフェノールA等のビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

【0028】又、3価以上のアルコールとしては、例えば、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロー

(6)

9

ル、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、蔗糖、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタトリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタンジトリオール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメルセン等が挙げられる。

【0029】2価の酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、及びその他の2価の有機酸が挙げられる。又、3価の酸としては、例えば、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,7,8-オクタントリカルボン酸、1,2,7,8-オクタントリカルボン酸等が挙げられる。これら有機酸の無水物及び酸ハロゲン化物も合成上好ましい酸成分である。

【0030】これ以外の酸成分に相当する化合物としては、ハロゲン化合物を用いることができる。ハロゲン化合物としては多ハロゲン化合物を使用するが、例えば、cis-1,2-ジクロロエタン、trans-1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロペン、2,3-ジクロロプロペン、1,3-ジクロロプロペン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、o-ジプロモベンゼン、m-ジプロモベンゼン、p-ジプロモベンゼン、o-クロロプロモベンゼン、p-クロロプロモベンゼン、o-クロロプロモベンゼン、1,4-ジクロロシクロヘキサノール、ジクロロエタン、1,7-ジクロロエタン、1,8-ジクロロオクタノール、1,7-ジクロロオクタノール、ジクロロメタン、4,4'-ジプロモニルフェノール、1,2,4-トリプロモベンゼン等が挙げられる。

【0031】本発明においては、ポリエステル樹脂の合成成分として、上記に挙げた酸成分とアルコール成分のどちらか一方に、少なくとも芳香環を有するものを使用することが好ましい。又、本発明においては、ポリエステル樹脂の合成成分である酸成分とアルコール成分の合計量が、先に述べた高分子化合物1部に対して1部~3部、好ましくは1.5部~10部の範囲となる様にし用いることが好ましい。

【0032】又、酸成分とアルコール成分の使用量は、カルボキシ基1モル当量に対して、アルコール基0.9~1.5モル当量、好ましくは1.0~1.3モル当量の範囲であることが好ましい。尚、ここでいうカルボキシ基としては、上記に挙げた酸成分に相当する化合物であるハロゲン化合物も含まれる。その他の添加剤とし

10

ては、アミン成分を用いてもよい。具体的には例えば、トリエチルアミン、トリメチルアミン、N,N-ジメチルアニリン等が挙げられる。又、他の縮合剤、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミド等を用いて反応を行ってもよい。

【0033】本発明の静電荷現像用トナーは、上記したポリエステル樹脂を主成分とする結着剤樹脂に着色剤等の添加剤を加えて得られるが、これらの他、荷電制御剤、離型剤等の添加剤が必要に応じて加えることもできる。これらの添加剤は、重合前に高分子化合物溶液中に溶解又は分散しておき、その状態で重合させて添加してもよいし、重合反応が終わった後に分散液又は溶液を加えて添加してもよい。更には、重合体粒子を固液分離して乾燥させた後に打ち込んで添加してもよい。尚、本発明の静電荷現像用トナーは、ポリエステル樹脂を主成分とする結着剤樹脂を用いており、流動性がよいが、流動性付与剤等の外添剤を適宜添加してもよい。

【0034】本発明の静電荷現像用トナーに用いる着色剤について説明する。黒色着色剤としては、例えば、カーボンブラック、磁性体、或いは以下に挙げるイエロー/マゼンタ/シアノ用着色剤を組み合わせて黒色に調色されたものを用いることができる。イエロー着色剤としては、例えば、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、及びアリールアミドに代表される化合物が挙げられる。具体的に例えば、C.I.ピグメントイエロー1,2,13,14,15,17,62,74,83,93,94,95,109,110,111,128,129,147,168等が好適に用いられる。

【0035】マゼンタ着色剤としては、例えば、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロリル化合物、アンスラキノン化合物、ジケトピロロピロリル化合物、アンスラキノン化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が挙げられる。具体的には例えば、C.I.ピグメントレッド2,3,5,6,7,23,48;2,48;3,48;4,57;1,81;1,144,146,166,169,177,184,185,202,206,220,221,254等が好適に用いられる。シアノ着色剤としては、例えば、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノ化合物、塩基染料レーキ化合物等が挙げられる。具体的に例えば、C.I.ピグメントブルー1,7,15,15;1,15;2,15;3,15;4,6,0,62,66等が好適に用いられる。

【0036】これらの着色剤は、単独又は混合し、更には固溶体の状態で用いることができるが、色相角、彩度、明度、耐水性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から適宜に選択される。これらの着色剤の添加量は、樹脂100重量部に対して1~20重量部の範囲で、添加して用いることが好ましい。但し、黒色着色剤とし

(9)

15

【0051】得られた重合体粒子について、実施例1と同様にして粒度分布測定、走査型電子顕微鏡による形状観察、形状係数 $SF-1$ の測定、THF可溶分の分子量分布測定を行なった。この結果を表1にまとめて示した。

又、ポリエステル樹脂類以外の異種高分子化合物の存在の有無を確認するために、上記重合体粒子的赤外線吸収スペクトルを透過法と ATR 法とにより測定した。透過法による赤外線吸収スペクトルにおいては、エステル結合による大きな吸収が見られた。一方、ATR 法による赤外線吸収スペクトルは、エステル結合による吸収は極めて弱く、ポリスチレンの赤外線吸収スペクトルとほぼ一致していた。このことより、得られた粒子的主成分はポリエステル樹脂類であるが、粒子上表面には重合時に使用した高分子化合物であるポリスチレンを吸着していることが確認された。又、抽出溶媒としてトルエンを用いた上記重合体粒子的ゾックスレール抽出を行い、トルエン可溶物を単

- ・ 1, 4-ブタンジオール
- ・ トリエチルアミン
- ・ スチレン-メタクリル酸
- ・ 銅ワタロシアニン顔料
- ・ ジ-tert-ブチルサベンゼン

【0054】次に、下記の組成成分を充分攪拌して溶解させた後、上記のフラスコの中に約15分かけて滴下し※

- ・テレフタル酸クロリド
- ・トリメリット酸クロリド
- ・ベンゼン

この後、反応容器を80℃に加熱し還流させ、12時間反応させて重合物を得た。得られた反応物を実施例1と同様にして濾過、洗浄、及び乾燥し重合体粒子を得た。

【0055】得られた重合体粒子について、実施例1と同様に粒子径分布測定、走査型電子顕微鏡による形状観察、形状係数 $SF=1$ の測定、THF可溶分の分子量測定を行った。この結果、THFにほとんど示した。又、上記で得られた重合体粒子について、粒子表面におけるポリエステル樹脂以外の異種低分子化合物の存在の有無を確認するために、上記重合体粒子の赤外吸収スペクトルを透過法とATR法とにより測定した。透過法とATR法とによる去々の赤外吸収スペクトルは、異なっており、重合体粒子の赤外吸収スペクトルは、透過法とATR法とを透過法とATR法とにより測定した。

- 合には有限だが、透過法とATR法によるスペクトルにも見られ、はつきり又、抽出溶媒としてベンゼンを用いたソックスレー抽出を行い、ベンゼン・ポリエタレン樹脂以外の異種成分を測定して全ナターに対する濃度を算表1に示す。更に、上記のソックスレー抽出法(4)でロクロキシシクリン・2-ビス(4-トリethylアミン)・スチレン・アクリル酸ブチル共重合

(10)

21

・銅フタロシアニン顔料

・ジータータータチルサリチル酸のケロム錯塩

八、九

【0058】次に、下記の組成成分を充分攪拌して溶解させた後、上記のフラスコの中に約15分かけて滴下し*

- ・テラフタル酸クロリド
- ・トリメリット酸クロリド
- ・ベンゼン
- クロロベンゼン

この後、反応容器を80℃に加熱し還流させ、12時間10%を算出した。その結果を表1に示す。更に、上記のソックスレー抽出により分離した異種高分子化合物について、赤外吸収スペクトルとNMRの測定を行って解析を同様にして濾過、洗浄、及び乾燥し重合粒子を得た。

【0059】この得られた重合体粒子について、実施例1と同様にして粒度分布測定、走査型電子顕微鏡によるしたところ、上記異種高分子化合物はスチレン-アクリル酸ブチル重合体であった。

【0060】上記で得られた重合体粒子を実施例1と同様に外流処理を行い、本実施例のトナーを得た。更に得られたトナーを、実施例1と同条件でキャリアアクト混合し二成分分散液を得た。この得られた現像剤を用いて、実施例1と同様に①トナー飛び散り、②ララアイン画像の再現性、③非画像部のカブリ、④耐ブロッキング性、⑤最低定着温度の評価を行った。この結果を表2に示した。

- 【0061】比較例1

を用いて上記重合体粒子のソックスレス抽出を行い、ベンゼン可溶物を単離して、ポリエステル樹脂以外の異種

※濃度に対する全トナー含有量の測定

・テレフタル酸
・トリメリット酸
・2, 2-ビス (p-ヒドロキシフェニル) プロパン

先ず、上記の組成からなる成分を4つガラスコに入
れ、強蒸気流下200℃以上で脱水反応を行って、ポリ
エステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂に実施
例1で使用したと同様の着色剤及び荷電制御剤を加え、
ニーダーで溶融混練して得られた混練物を冷却した後、
混練物を粗粉砕した後、更に、エアージェット方式によ
る微粉砕槽で微粉砕した。その後、微粉砕物を分級し
る微粉砕槽で微粉砕した。この

★ 示した。上記で得られた分級後の微粉砕物を実施例1
と同様にして外添処理を行い、本比較例のトナーを得
た。更に、得られたトナーを、実施例1と同条件でキャ
リアと混合し、成分系理像剤を得た。この得られた現像
剤を用いて、実施例1と同様にして、①トナー飛び散
り、②ライク画像の再現性、③非画像部のカブリ、④耐
ブロッキング性、⑤感低減処理の試験を行った。この

4.9重量部
4.7重量部
7.5重量部

- 【0063】比較例2

【0062】この得られたカス酸塩の微粉砕物について、実施例1と同様にして粒度分布測定、走査型電子顕微鏡 40 以下のようにして、懸濁重合法によりトナーを製した。

分の分子重量分布測定を行った。この結果を表1にまとめ★

- 82重量部
18重量部
5重量部
4重量部
0.8重量部
5重量部

まず、上記の物質を充分に混合し、これを下記の組成が用いて懸濁造粒した。

- らなる物質が混合された混合物に加えてホモキナーを

(11)

19

- ・水
- ・磷酸カルシウム
- ・ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

20

- 400重量部
- 6重量部
- 0.01重量部

【0064】懸濁造粒した後に70℃に昇温し、10時間重合反応を行った。得られた反応物を希釈した後、1μmのフィルターで濾過した。濾過物を水で希釈し、再び1μmのフィルターで濾過した。更に、濾過物をメタノールで希釈し、1μmのフィルターで濾過した。次にこれを24時間減圧濾過し重合体粒子を得た。

【0065】この得られた重合体粒子について、実施例1と同様にして粒度分布測定、走査型電子顕微鏡による形状観察、形状係数SF-1の測定、THF可溶分子重量分布測定を行った。この結果を表1にまとめて示す。

【0066】

【表1】測定結果

	粒度分布			形状	SF-1	分子重量分布		ポリエステル以外の異種高分子含有量 (wt%)
	Dv	Dn	Dv/Dn			Mw	Mn	
実施例1	4.33	4.05	1.07	ほぼ球形	118	32000	18000	0.227
実施例2	4.50	4.16	1.11	ほぼ球形	123	41000	22000	0.071
実施例3	5.07	3.96	1.28	ほぼ球形	133	27000	17000	0.153
実施例4	4.88	3.64	1.34	ほぼ球形	145	35000	19000	0.748
比較例1	11.50	4.11	1.65	不定形	182	40000	21000	-
比較例2	6.36	4.21	1.51	ほぼ球形	184	38000	12000	-

【0067】

※【表2】評価結果

	トナーの飛散り		ライン画像再現		非画像部カブリ		最低定着温度(℃)		帯電防止剤のキョウ性
	初期	2万枚	初期	2万枚	初期	2万枚	初期	2万枚	
実施例1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	△	△	×	×	○	△	×	×	◎
比較例2	○	○	△	◎	△	×	×	×	△

【0068】尚、表中の記号は、夫々下記に挙げる評価を意味する。

◎：極めて良好

○：良好

△：やや問題がある

×：問題があり、実用不可能

××：極めて悪い

【0069】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、

小粒径でありながら粒度分布がシャープで、帯電分布が

狭い静電帯電の忠実な再現性を有する優れた静電帯電現象を用トナーが提供される。又、本発明によれば、低温度性、保存安定性、耐オフセット性等の熱特性に優れたデジタル画像の忠実な再現をも可能とし得る静電帯電現象を用トナーが提供される。更に、本発明によれば、従来に比べて感光体ドラムの寿命及びクリーニングブレードの寿命を延ばすことのできる、均一な粒子に近い形状の静電帯電現象用トナーが得られる製造方法が提供される。